

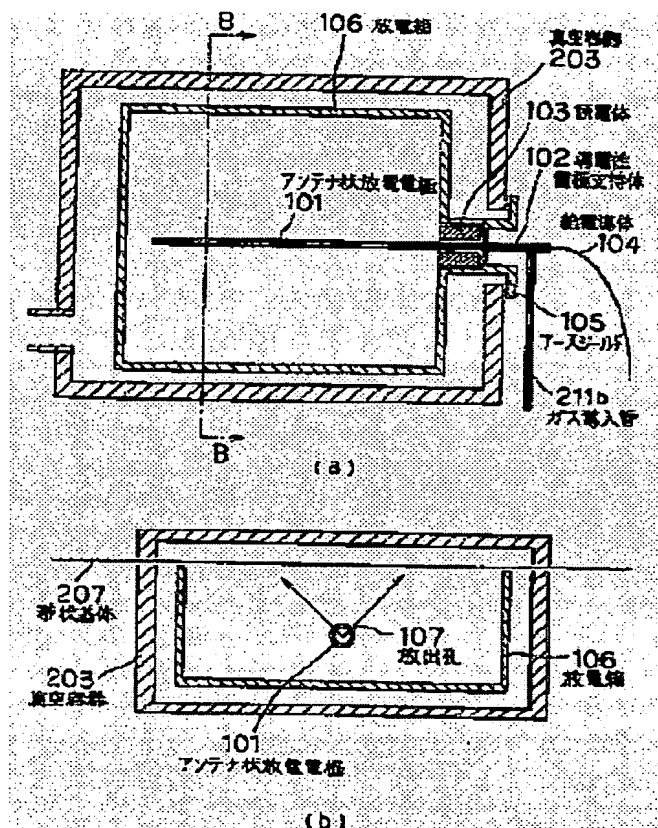
## DEPOSITED FILM FORMING METHOD AND DEPOSITED FILM FORMING EQUIPMENT

**Patent number:** JP2001288573  
**Publication date:** 2001-10-19  
**Inventor:** KOIKE ATSUSHI; SUKAI HIROSHI; KANAI MASAHIRO  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
 - international: C23C16/455; C23C16/509; H01L21/205; H01L31/04; H05H1/24;  
 C23C16/455; C23C16/50; H01L21/02; H01L31/04; H05H1/24;  
 (IPC1-7): C23C16/455; C23C16/509; H01L21/205; H01L31/04;  
 H05H1/24  
 - european:  
**Application number:** JP20000103591 20000405  
**Priority number(s):** JP20000103591 20000405

Report a data error here

## Abstract of JP2001288573

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a homogeneous deposited film on a strip-like substrate 207. **SOLUTION:** The inside of a vacuum vessel 203 for keeping its inside in a reduced pressure state has a bar-shaped antenna-like discharge electrode 101 having a hollow part connected to a gas-introducing pipe 211b and a plurality of outlet holes 107 communicating from the hollow part to the outside. While discharging source gas to be a raw material for the deposit film via the outlet holes 107, high frequency power is introduced to the discharge electrode 101 to make it discharge electricity. By this procedure, the source gas is formed into plasmic state in the vicinity of the surface of the discharge electrode 101, and the resultant plasmic source gas is practically uniformly introduced to the deposit-film-formation surface of the strip-like substrate 207, by which the homogeneous deposited film can be formed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288573

(P2001-288573A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C	16/455	C 2 3 C 16/455	4 K 0 3 0
	16/509	16/509	5 F 0 4 5
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L 21/205	5 F 0 5 1
	31/04	H 0 5 H 1/24	
H 0 5 H	1/24	H 0 1 L 31/04	V
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-103591(P2000-103591)

(22) 出願日 平成12年4月5日(2000.4.5)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小池 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 須貝 浩士

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

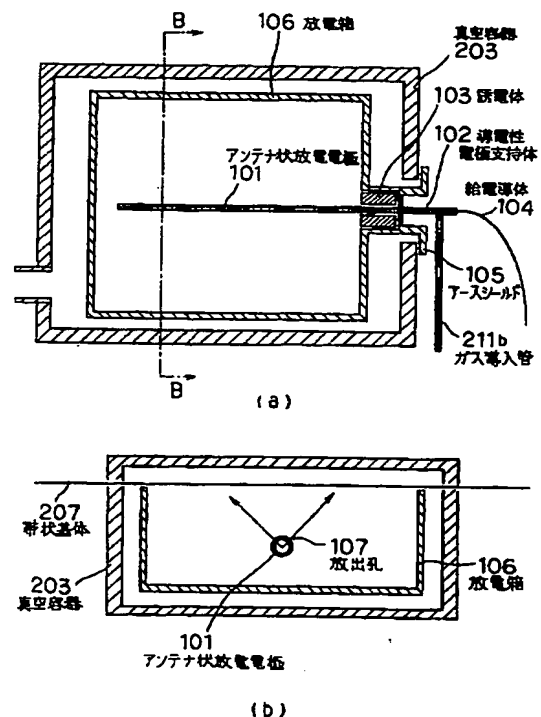
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 堆積膜形成方法および堆積膜形成装置

(57) 【要約】

【課題】 带状基体207上に、均質な堆積膜を形成する。

【解決手段】 内部を減圧状態に保つための真空容器203内には、ガス導入管211bに接続されている中空部と、中空部から外部に連通している複数の放出孔101とを有する、棒上のアンテナ状放電電極101が設けられている。堆積膜の原料となる原料ガスを、放出孔107から放出させつつ、アンテナ状放電電極101に高周波電力を導入して放電させることにより、アンテナ状放電電極101の表面付近でプラズマ化させ、プラズマ化させた原料ガスを带状基体207の堆積膜形成面に、実質的に均等に導入し、均質な堆積膜を形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスを、内部を減圧状態に保った真空容器内に、ガス導入管を介して導入しつつ、前記真空容器内に配置されている放電電極に電力を導入して放電させて、プラズマ化させる工程と、プラズマ化させた前記原料ガスを、前記真空容器内に配置されている基体上に堆積させる工程とを有する、プラズマ CVD 法による堆積膜形成方法において、

前記放電電極として、前記ガス導入管に接続された中空部と、該中空部から外部に連通する複数の放出孔とを有する、アンテナ状放電電極を設け、前記原料ガスを、前記中空部を介して前記放出孔から放出させることを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項 2】 棒状の形状であり、前記放出孔が長手方向に 1 列または複数列並んで配置されている前記アンテナ状放電電極を用いて、前記原料ガスを、前記アンテナ状放電電極の長手方向に実質的に均等に導入することを特徴とする請求項 1 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 3】 前記アンテナ状放電電極の長手方向の幅を上回る幅にわたって前記基体に配置されている前記放出孔から、前記原料ガスを、前記基体の全幅にわたって、前記アンテナ状放電電極の長手方向に実質的に均等に導入することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 4】 前記アンテナ状放電電極から前記基体の堆積膜形成面に向かう複数の方向に向かって開口している前記放出孔から、前記原料ガスを、前記基体の前記堆積膜形成面の全面にわたって実質的に均等に導入することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 5】 前記アンテナ状放電電極を、500℃での熱伝導率が  $70\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  以上の材料から構成して、前記アンテナ状放電電極の局所加熱を緩和させることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 6】 前記アンテナ状放電電極の材料を、タングステン、モリブデン、ニッケルのうちの 1 種か、少なくともこれら金属の内の 1 種を含む合金、またはこれら金属、合金に様々な特性改善のための添加物を加えた改質金属、改質合金とすることを特徴とする請求項 5 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 7】 前記アンテナ状放電電極の中空部と前記ガス導入管とに連通しているガス導入通路を有しており、給電導体が接続されており該給電導体からの電力を前記アンテナ状放電電極に伝達する、前記アンテナ状放電電極を支持する導電性電極支持体を設け、前記真空容器内に、前記アンテナ状放電電極と前記導電性電極支持体との接続部を囲むように誘電体を設け、該誘電体をさらに囲むようにアースシールドを設けて、前記アンテナ状放電電極からの放電時において、不必要

な個所での放電を防止し、かつ電力導入経路の容量成分を抑制することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 8】 前記基体として帯状基体を用い、該帯状基体を、搬送機構により、前記アンテナ状放電電極の近くを通過するように連続的に搬送させつつ、前記帯状基体上に前記堆積膜を連続的に堆積させることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 9】 前記アンテナ状放電電極に導入する電力の周波数が、約 30～300 MHz の VHF 周波数である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 10】 内部を減圧状態に保つための真空容器と、原料ガスを前記真空容器内に導入するためのガス導入管と、放電により前記原料ガスをプラズマ化させるための、前記真空容器内に配置されている放電電極とを有し、プラズマ CVD 法により、前記真空容器内に配置した基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、前記放電電極が、アンテナ状放電電極であり、前記ガス導入管に接続されている中空部と、該中空部から外部に連通する複数の放出孔とを有していることを特徴とする堆積膜形成装置。

【請求項 11】 前記アンテナ状放電電極が、棒状の形状であり、前記放出孔が、前記アンテナ状放電電極の長手方向に並んで、1 列または複数列配置されていることを特徴とする請求項 10 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 12】 前記放出孔が、前記基体の、前記アンテナ状放電電極の長手方向の幅を上回る幅にわたって配置されている請求項 11 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 13】 前記放出孔が、前記アンテナ状放電電極から、前記基体の堆積膜形成面に向かう複数の方向に向かって開口されている請求項 10 から 12 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 14】 前記アンテナ状放電電極が、500℃での熱伝導率が  $70\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  以上の材料から構成されていることを特徴とする請求項 10 から 13 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 15】 前記アンテナ状放電電極の材料が、タングステン、モリブデン、ニッケルのうちの 1 種か、少なくともこれら金属の内の 1 種を含む合金、またはこれら金属、合金に様々な特性改善のための添加物を加えた改質金属、改質合金であることを特徴とする請求項 14 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 16】 前記アンテナ状部材の中空部と前記ガス導入管とに連通しているガス導入通路を有しており、給電導体が接続されおり該給電導体からの電力を前記アンテナ状放電電極に伝達する、前記アンテナ状放電電極を支持している導電性電極支持体と、前記真空容器内において、前記アンテナ状放電電極と前

記導電性電極支持体との接続部を囲むように配置された誘電体と、

該誘電体をさらに囲むように配置されたアースシールドとを有する請求項 10～15 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 17】 前記基体が帯状基体であり、該帯状基体を、前記アンテナ状放電電極の近くを通過させて連続的に搬送させる搬送機構を有する請求項 10～16 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 18】 前記アンテナ状放電電極に供給する電力の周波数を、13.56MHz～2.45GHz の間で適宜選択可能である請求項 10～17 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光起電力素子などとなる半導体薄膜を、プラズマ CVD 法により形成するための堆積膜形成方法および堆積膜形成装置に関する。特に、例えば、アモルファスシリコンやアモルファス合金を用いた太陽電池などの光起電力素子の半導体薄膜を、連続的に作成する堆積膜形成方法および堆積膜形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アモルファスシリコンについては、SiH<sub>4</sub>やSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などのSiを含有する原料ガスを高周波放電によって分解しプラズマ状態にして、これを、このプラズマ中に置かれた基板上に堆積させて成膜させる、プラズマ CVD 法によって薄膜を形成する方法が、一般に用いられている。このアモルファスシリコン膜については、プラズマ CVD 法によって大面積の薄膜を形成することができるため、結晶シリコンや多結晶シリコンに比べて、大面積の半導体デバイスを比較的容易に形成することができる。このため、アモルファスシリコン膜は、大きな面積を必要とする半導体デバイス、具体的には、太陽電池、複写機の感光ドラム、ファクシミリのイメージセンサー、液晶ディスプレイ用の薄膜トランジスタなどに多く用いられている。

【0003】アモルファスシリコンを含む大面積の半導体デバイスを製造する装置としては、米国特許 4,400,409 号明細書などに記載されている、ロール・ツー・ロール (Roll-to-Roll) 方式を採用した連続プラズマ CVD 装置が知られている。

【0004】この連続プラズマ CVD 装置は、十分に長い帯状基体の搬送手段と、帯状基体の搬送経路に沿って複数設けられているグロー放電室とを有している。この連続プラズマ CVD 装置によれば、各グロー放電室において、必要とされる導電型の半導体膜を堆積形成させつつ、帯状基体をその長手方向に連続的に搬送させる。これにより、複数のグロー放電室での半導体層形成を順次行って、複数の半導体層が、半導体接合を有するように

順次積層された、大面積の半導体デバイスを連続的に形成することができる。

【0005】このようにロール・ツー・ロール方式の連続プラズマ CVD 装置を用いれば、製造装置の起動、停止を繰り返すことなく、長時間連続して運転して、大面積の半導体デバイスを効率的に製造することができるので、高い生産性を得ることができる。

【0006】プラズマ CVD 法によってアモルファスシリコン膜を形成する場合、放電用の高周波としては、従来、RF 周波数 (13.56MHz 近傍) の高周波が一般に用いられてきた。しかし、近年、VHF 周波数 (約 30～300MHz) の高周波を用いたプラズマ CVD が注目されている。

【0007】例えば、「Amorphous Silicon Technology」1992, p. 15～26 (Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 258) には、放電用の高周波として VHF 周波数の高周波を用いることにより、13.56MHz の RF 周波数の高周波を用いる場合に比べ、成膜速度を格段に高めることができ、高速で良好な堆積膜を形成可能であることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、大面積の堆積膜を形成するロール・ツー・ロール方式の連続プラズマ CVD 装置において、放電用の高周波として VHF 周波数の高周波を用いると以下の様な問題が生じた。

【0009】1つの問題は、大面積に均一な放電を生起しようとして、RF 周波数での放電において一般的に用いられる大面積の平板放電電極を、VHF 周波数での放電に用いると、短波長化に起因して放電電極表面での電位分布が不均一になることにより、放電電極全体に均一で安定な放電を生起させることができず、大面積の領域に均一なプラズマを生成することができないという問題である。

【0010】そこで、棒状やラダー型のアンテナ状放電電極を用いると、放電電極部材の直上においては均一なプラズマを生成できるものの、例えば、1本の棒状の放電電極を用いる場合には、放電電極から離れるにしたがって急速にプラズマ密度が低下してしまい、また複数本の放電電極を用いる場合には、棒状の放電電極の中間の領域やラダーの空隙部など、放電電極部材から離れた領域でのプラズマ密度が顕著に低下してしまう。このため、半導体膜の堆積速度が、放電電極部材の直上と放電電極部材から離れた領域とで大きく相違してしまう。堆積速度の相違は、とりもおさず膜質の相違をもたらす。したがって、帯状基体には、搬送されるにしたがって異なる膜質の半導体膜が順次形成され、異なる膜質の複数の半導体膜が積層された構造を有するようになってしまう。本来、1つのグロー放電室で形成される半導体

膜は、均質で界面のないことが重要であり、半導体層に前述のような構造が形成されてしまうと、半導体デバイスの特性に、好ましくない影響が現れてしまう。

【0011】もう1つの問題は、アンテナ状放電電極にVHF周波数の電圧を印加すると、RF周波数の電圧を印加する場合には発生しなかった局所加熱が発生してしまうということである。放電時の放電室内の圧力、投入電力によっては、放電電極の先端部分、根元部分など、放電電極のある一部分が、そこに定在波が立ったように、放電中に赤熱する。このような局所加熱が発生すると、放電電極の加熱した部分からの輻射熱により帯状基体が加熱されて、帯状基体上の温度分布が不均一になり、このために半導体膜の堆積速度分布も不均一になり、また経時的な堆積速度も変化して、膜質の均一性が損なわれてしまう。また、放置すれば、放電電極の赤熱部分が変形し、さらには、赤熱部の機械強度が低下して放電電極の重量に耐えられなくなり、折れ曲がるなど、堆積膜形成装置に重度の損傷をもきたすことになってしまう。

【0012】そこで、本発明の目的は、大面積にわたって均一な放電を、安定して長時間維持でき、放電室内の放電電極上を移動する基板上に、大面積にわたって、高品質で優れた均一性を有する堆積膜を形成できる堆積膜形成方法および堆積膜形成装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前述の目的を達成するため、本発明による堆積膜形成方法は、原料ガスを、内部を減圧状態に保った真空容器内に、ガス導入管を介して導入しつつ、真空容器内に配置されている放電電極に電力を導入して放電させて、プラズマ化させる工程と、プラズマ化させた原料ガスを、真空容器内に配置されている基体上に堆積させる工程とを有する、プラズマCVD法による堆積膜形成方法において、放電電極として、ガス導入管に接続された中空部と、中空部から外部に連通する複数の放出孔とを有する、アンテナ状放電電極を設け、原料ガスを、中空部を介して放出孔から放出させることを特徴とする。

【0014】この方法によれば、放出孔から放出させた原料ガスを、アンテナ状放電電極の表面付近で効率的にプラズマ化させ、複数の放出孔から放出することにより、基体上に実質的に均等にプラズマ化させた原料ガスを導入することができる。

【0015】基体上に実質的に均等にプラズマ化させた原料ガスを供給するより具体的な方法としては、棒状の形状であり、放出孔が長手方向に1列または複数列並んで配置されているアンテナ状放電電極を用いる方法がある。このようにすることにより、原料ガスを、アンテナ状放電電極の長手方向に実質的に均等に導入できる。さらに、アンテナ状放電電極の長手方向の幅を上回る幅にわたって基体に配置されている放出孔から原料ガスを放

出させることにより、原料ガスを、基体の全幅にわたって、アンテナ状放電電極の長手方向に実質的に均等に導入できる。

【0016】また、アンテナ状放電電極から基体の堆積膜形成面に向かう複数の方向に向かって開口している放出孔から原料ガスを放出させることにより、原料ガスを、基体の堆積膜形成面の全面にわたって実質的に均等に導入することができる。

【0017】本発明において、アンテナ状放電電極を、500℃での熱伝導率が70W/(m・K)以上の材料から構成することにより、アンテナ状放電電極の局所加熱を効果的に緩和させることができる。アンテナ状放電電極の材料としては、このように熱伝導率が高く、さらに、長時間にわたって放電を行うことにより高温になっても変形しにくいように、融点温度が高い金属材料を用いることが望ましく、具体的には、タングステン、モリブデン、ニッケルの内の1種か、少なくともこれら金属のうち1種を含む合金、またはこれら金属、合金に様々な特性改善のための添加物を加えた改質金属、改質合金を用いることが望ましい。

【0018】本発明において、アンテナ状放電電極の中空部とガス導入管とに連通しているガス導入通路を有しており、給電導体が接続されておりこの給電導体からの電力をアンテナ状放電電極に伝達する、アンテナ状放電電極を支持する導電性電極支持体を設け、真空容器内に、アンテナ状放電電極と前記導電性電極支持体との接続部を囲むように誘電体を設け、誘電体をさらに囲むようにアースシールドを設けることにより、不必要な個所での放電を防止し、かつ電力導入経路の容量成分を抑制し、したがって電力損失を低減して効率的に電力を導入することができる。

【0019】本発明による堆積膜形成方法は、長時間にわたって安定して均質な堆積膜を形成することができる特徴を有しているので、特に、基体として帯状基体を用い、帯状基体を、搬送機構により、アンテナ状放電電極の近くを通過するように連続的に搬送させつつ、帯状基体上に堆積膜を連続的に堆積させる堆積膜形成方法に対して、好適に適用することができる。

【0020】また、本発明による堆積膜形成方法は、アンテナ状放電電極を用いているので、平板放電電極を用いた場合には均等なプラズマを発生させることが困難な、約30～300MHzのVHF周波数の電力を、プラズマ発生用の電力として用いる堆積膜形成方法に対して、好適に適用することができる。

【0021】本発明による堆積膜形成装置は、内部を減圧状態に保つための真空容器と、原料ガスを真空容器内に導入するためのガス導入管と、放電により原料ガスをプラズマ化させるための、真空容器内に配置されている放電電極とを有し、プラズマCVD法により、真空容器内に配置した基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置

において、放電電極が、アンテナ状放電電極であり、ガス導入管に接続されている中空部と、中空部から外部に連通する複数の放出孔とを有していることを特徴とする。

【0022】本発明による堆積膜形成装置は、投入電力を、比較的高い周波数にすることにより、プラズマ密度を上げて、より高い速度で堆積膜を形成させ、一方、比較的低い周波数に、すなわち比較的に長い波長にすることにより、より均一性の高い堆積膜を形成させられるように、アンテナ状放電電極に供給する電力の周波数を、13.56MHz～2.45GHzの間で適宜選択可能であることが望ましい。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を、図1～3を参照して説明する。また、本発明を完成するに際して得た知見、その作用などについても述べる。

【0024】図1は、本実施形態の堆積膜形成装置の、アンテナ状放電電極101が設けられている真空容器203部分の模式図であり、図1(a)は水平方向の断面図、図1(b)は図1(a)のB-B線断面図である。図2は、図1のアンテナ状放電電極101の詳細形状を、寸法例と共に示す図であり、図2(a)は平面図、図2(b)は図2(a)のA-A線断面図である。図3は、ロール・ツー・ロール(Roll to Roll)方式の連続プラズマCVD装置である、本実施形態の堆積膜形成装置の全体の模式図である。なお、図1は、概念図であり、加熱手段210などの詳細部については、一部省略して記載している。

【0025】図3に示すように、この堆積膜形成装置は、半導体膜を形成するための帯状基体207が巻き取られているボビン206が配置され、帯状基体207の送り出し機構が配置されている真空容器201と、半導体膜が形成された帯状基体205の巻き取り機構が配置されている真空容器205とを有しており、真空容器201と真空容器205との間に帯状基体207の搬送経路が形成されている。帯状基体207の搬送経路に沿って、第1の導電型の半導体層作成用の真空容器202と、i型の半導体層作成用の真空容器203と、第2の導電型の半導体層作成用の容器204とが順に配置されている。真空容器201～205のそれぞれの間には、帯状基体207が通過可能な狭い通路が設けられ、各通路には、ゲートガスを導入するためのゲートガス導入管209a、209b、209c、209dがそれぞれ設けられており、これらによって、ゲートガスを流すことにより、各真空容器201～205間で気体が流通しないようにするための、ガスゲート208a、208b、208c、208dが形成されている。

【0026】各真空容器202～204には、内部を減圧状態にするための不図示の真空ポンプが接続されている排気管が設けられており、排気管には、内部の圧力を

調節するためのスロットバルブ212a、212b、212cが設けられている。各真空容器202～204内には、帯状基体207の上面に対向する位置に、帯状基体207を処理に適した温度に加熱するための加熱手段210a、210b、210cが設けられている。

【0027】RF周波数でのプラズマCVD処理を行うための真空容器202、204内には、帯状基体207の下面に対向する位置に、不図示の高周波電源に接続されている平板放電電極213a、213bが設けられている。また、真空容器202、204には、半導体膜の原料となる原料ガスを、不図示のガス導入手段から平板放電電極213a、213b付近に導入するためのガス導入管211a、211cが設けられている。

【0028】これに対して、真空容器203は、本発明の特徴である、VHF周波数でのプラズマCVD処理を行うためのものである。以下に、この真空容器203内のプラズマ発生用の電力導入経路の周りの構成について説明する。

【0029】図1～3に示すように、真空容器203内の、帯状基体207の下面に対向する位置には、帯状基体207の搬送方向に実質的に直交する方向に延びる、先が丸い円柱形状のアンテナ状放電電極101が設けられている。図1、2に示すように、アンテナ状放電電極101の周りに原料ガスを導入するために、アンテナ状放電電極101には、内部に中空部が設けられており、中空部から外部に連通する放出孔107が設けられている。放出孔107は、アンテナ状放電電極101の長手方向に並ぶように2列配置され、各列の放出孔107が、垂直上方向から左右にそれぞれ約45°傾いた方向に向くように配置されている。

【0030】アンテナ状放電電極101は、給電導体104およびガス導入管211bが接続されている導電性電極支持体102により支持されている。ガス導入管211bは、真空容器203の外部に配置されている、不図示の原料ガス供給源まで延びている。導電性電極支持体102の内部には、アンテナ状放電電極101内部の中空部およびガス導入管211bに連通しているガス導入通路が設けられており、原料ガスは、ガス供給源からガス導入管211b、導電性電極支持体102を介して、アンテナ状放電電極101に供給され、アンテナ状放電電極101の周りに放出される。

【0031】真空容器203の内側、アンテナ状放電電極101の周りには、不必要な領域で膜堆積が生じないように、放電によって生じるプラズマを閉じ込めるための放電箱106が配置されている。

【0032】アンテナ状放電電極101と導電性電極支持体102との接続部の周りには、円筒状の誘電体103が、さらにその周りには、アースシールド105が、それぞれ間隙を置いて取り囲むように配置されている。

【0033】次に、各構成要素についてさらに詳細に述

べる。

(1) アンテナ状放電電極、導電性電極支持体および給電導体

給電導体104としては、同軸ケーブルなどが用いられる。給電導体104は、高周波電力を供給するための、真空容器203の外部に配置されている不図示の高周波電源まで延びており、高周波電力は、高周波電源から給電導体104、導電性電極支持体102を介して、アンテナ状放電電極101に供給される。

【0034】アンテナ状放電電極101と帯状基体207との距離や、アンテナ状放電電極101と放電箱106の壁面との距離は、放電時の真空容器203内の圧力や放電電力などを考慮して、異常放電が発生しない距離に設定することが望ましい。

【0035】放電箱106を設けることにより、不必要な領域での膜堆積を防止して、メンテナンスに要する時間を短縮できるメリットが得られるが、放電箱106を設けずに、真空容器203の壁面に、壁面への膜堆積を防止するための防着板を直接設置してもよい。この場合には、防着板面とアンテナ状放電電極101との距離を、異常放電が発生しない距離に設定することが望ましい。

【0036】導電性電極支持体102は、アンテナ状放電電極101と接続されて1つの電力導入経路を形成することから、この電力導入経路中にインピーダンスの急変部位を形成しないように、電力の伝播方向と直交する断面の外形形状が、アンテナ状放電電極101の断面の外形形状と極力同一であることが望ましい。導電性電極支持体102の材質は、一般にはステンレス材で十分であるが、電力の伝播効率を向上させるために、例えばAgメッキ処理などの伝導率を向上させる処理を施しても構わない。

【0037】アンテナ状放電電極101への投入電力を、比較的高い周波数にすることにより、プラズマ密度を上げて、より高い速度で堆積膜を形成することができる。一方、投入電力を比較的低い周波数に、すなわち比較的長い波長にすることにより、より均一性の高い堆積

膜を形成することもできる。そこで、アンテナ状放電電極101に投入する電力の周波数は、13.56MHz以上、2.45GHz以下の間で、必要に応じて適宜選択可能であることが望ましい。

【0038】アンテナ状放電放電電極101の形状は、高周波電力の放射が円滑に進み、放射面の特定の箇所に電解が集中することが少ない構造とすることが好ましい。また、原料ガスの放出孔107は、アンテナ状放電電極101の長手方向に、一列もしくは複数列、帯状基体207の幅を上回る長さにならって形成することが望ましい。放出孔107の孔径は、各放出孔107からのガス放出により、アンテナ状放電電極101の内部のガス圧分布が大きな影響を受けないように、できるだけ小さくすることが望ましい。放出孔107の形成間隔も、放出孔107に間隔があることによって帯状基体207への堆積速度に大きなムラが生じないように、可能な限り小さくすることが望ましい。

【0039】アンテナ状放電電極101の材質については、装置構造などに起因する電力導入経路のインピーダンス急変部位などにおけるアンテナ状放電電極101の局所加熱を緩和できるように、熱伝導率の高い材質にすることが望ましい。そこで、熱伝導率がそれぞれ異なるA～Eの材料のアンテナ状放電電極101を設けた堆積膜形成装置を用いて、次のような比較を行った。すなわち、原料ガスとして、SiH<sub>4</sub>を100sccm(sccm:標準状態の気体で1cm<sup>3</sup>/minに相当する流量)、H<sub>2</sub>を500sccmで供給し、周波数100MHzで700Wの高周波電力を供給し、真空容器203内の圧力を20mTorr(2.67Pa)、帯状基体207の温度を350℃として、帯状基体207上に薄膜を堆積させ、作成した帯状基体207を10mおきに切り出し、切り出した帯状基体207上の薄膜の膜厚分布を調べた。その結果得られた、帯状基体207上の各位置で測定した膜厚を平均膜厚で割った比率である膜厚偏差を、表1に纏めて示す。

【0040】

【表1】

電極の材料	500℃での 熱伝導率(W/(m・K))	膜厚偏差
A	70	±10%
B	50	±11%
C	120	±6%
D	21	±28%
E	129	±5%

【0041】表1の結果から、熱伝導率が高い材料を用いることにより、膜厚偏差を小さく抑えることが可能であることが分かる。本発明の堆積膜形成装置においては、特に、膜厚偏差を±10%以下とすることができる、500℃での熱伝導率が70W/(m・K)以上の材料が、アンテナ状放電電極101の材料として望まし

い。

【0042】このように、アンテナ状放電電極101には、長時間にわたって放電を行っても局所的な過熱の発生を抑えることができるように、熱伝導性が高く、さらに、高融点で高温条件下での機械強度が高い金属材料を用いることが望ましく、このような材料として、タング

ステン、モリブデン、ニッケルのうちの1種か、少なくともこれら金属の内の1種を含む合金、またはこれら金属、合金に様々な特性改善のための添加物を加えた改質金属、改質合金を用いることが好ましい。

## (2) アースシールド

アースシールド105は、アンテナ状放電電極101へ効率よく送電を行うために、高周波電源から供給される高周波電力の、不必要な個所での放電を防止する機能を担っている。そのため、アースシールド105の構成材料としては、磁性を有さない導体が適している。

## (3) 誘電体

導電性電極支持体102とアースシールド105との間に、誘電体103を設けることにより、導電性電極支持体102とアースシールド105との間隔を広げ、異常放電を抑制しながら、かつ電力導入経路の容量成分を抑制でき、結果として投入電力損失を少なくすることができる。

【0043】誘電体103の構成材料としては、導電性電極支持体103を取り囲むように配置されているため、熱伝導性、真空特性（ガス放出特性）、機械強度、加工性、電気絶縁性、耐熱性、高周波特性などに優れた材料を用いることが望ましい。このような特性を兼ね備えた材料として、特に、セラミックスを好適に用いることができる。

【0044】誘電体103の構造に関しては、特にプラズマに曝される部位に関して、次の点が重要である。

(a) 放電電極に接触しない構造とする。

【0045】堆積膜形成時には、帯状基体207以外の、プラズマに曝される堆積膜形成装置の部材表面に、プラズマ化された原料ガスの一部が堆積膜を形成してしまう場合がある。このように堆積膜が形成されてしまった場合、特に、伝導性半導体膜の形成時において、接地電位の部材に、特にアンテナ状放電電極101の近くに配置されている誘電体103に、導電性の堆積膜が形成されてしまうと、アンテナ状放電電極101と誘電体103との間の絶縁性が低下してしまう。また、絶縁性の堆積膜が形成されてしまった場合においても、放電によって高温になったアンテナ状放電電極101と接触することにより、誘電体103が昇温すれば、誘電体103の誘電正接が著しく増加し、さらに、このために、局所的な誘電加熱が発生して、安定した放電を維持できなくなってしまう危険がある。

【0046】このような誘電体103への堆積膜の形成による悪影響を抑止するために、誘電体103の構造を、アンテナ状放電電極101に接触しない構造とすることが望ましい。このことは、特に導電性半導体膜を形成する堆積膜形成装置においては、アンテナ状放電電極101と誘電体103との間の絶縁劣化を回避する対策として必須である。

(b) 鋭いエッジが無い端面形状とする。

【0047】誘電体103の表面に伝導性半導体膜などが堆積され、この導体部分が帯電すると、電荷が端面の鋭いエッジ部に集まって、強電界部位が形成され、この部位と、対極となるアンテナ状放電電極101との間に異常放電が発生する危険がある。そこで、(a)の対策と合わせて、誘電体103の端面に面取り加工、R加工などの処理を行い、鋭いエッジが無い端面形状にすることで、伝導性の堆積膜が形成されてしまった場合の、アンテナ状放電電極101と誘電体103との間の、堆積膜を介しての絶縁劣化を、より効果的に防止することができる。

【0048】特にセラミックスでは、メンテナンス時の作業時にカケ、割れが生じて、鋭いエッジ部が形成され、この部分が異常放電の発生部位となる危険があるので、面取り加工、R加工などの処理を十分丁寧に行う必要がある。

【0049】次に、本実施形態の堆積膜形成装置による堆積膜形成方法について、作成手順に従い説明する。

【0050】まず、真空容器201内に、帯状基体207が巻きつけられたボビン206をセットし、帯状基体207を、ガスゲート208a、第1の導電型の半導体層作製の真空容器202、ガスゲート208b、i型の半導体層作製の真空容器203、ガスゲート208c、第2の導電型の半導体層作製の真空容器204、ガスゲート208dを介して、真空容器205まで通し、たるみのない程度に張力調整を行う。

【0051】そこで、各真空容器201～205内を、不図示の真空ポンプで真空引きし、所定の圧力まで減圧させる。

【0052】次に、ガスゲート208a～208dに、ゲートガス導入管209a～209dより、ゲートガスとしてH<sub>2</sub>を所定の流量で流し、加熱手段210a～210dにより、帯状基体207をそれぞれの堆積膜形成に適した所定の温度に加熱する。そして、ガス導入手段211a～211cに、それぞれの堆積膜の原料となる原料ガスを所定の流量で導入する。この際、ガスを導入している状態で、真空容器202～204内の圧力を、プラズマCVD処理に適した所定の圧力となるように、圧力計（不図示）を見ながらスロットバルブ212a～212cの開度を変えて、調整する。

【0053】その後、真空容器202、204の平板放電電極213a、cに、所定の出力のRF周波数の電力を導入し、真空容器203のアンテナ状放電電極101に、所定の出力のVHF周波数の電力を導入する。そして、帯状基体207を搬送させることにより、帯状基体207上に、第1の導電型の半導体層、i型の半導体層、第2の導電型の半導体層を順に積層させる。

【0054】本実施形態の堆積膜形成装置では、VHF周波数での放電を行うアンテナ状放電電極101において、放出孔107から原料ガスを放出させているため、



放出される原料ガスを、アンテナ状放電電極101の表面付近で効率的にプラズマ化させ、プラズマ化された原料ガスを、帯状基体207に向かって効果的に分散させて供給することができる。これにより、アンテナ状放電電極101の直上のみならず、アンテナ状放電電極101から離れた領域にも、プラズマ化された原料ガスを実質的に均等に供給し、均一な堆積速度で、均一な膜質の堆積膜を形成することができる。

【0055】次に、以上説明した本発明による実施形態の堆積膜形成方法により、具体的な半導体素子を形成する実施例について説明する。なお、以下の実施例は例示であり、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0056】（実施例1）本実施例では、帯状基体207上に、シングル型光起電力素子を連続的に作成した例を示す。この際、アンテナ状放電電極101としては、図2に示すように、直径20mm、長さ600mmで、長手方向に2列並んで配置されているガス放出孔107を有するW（タングステン）製アンテナ状放電電極を用いた。放出孔107は、孔径1.0mm、ピッチ50mmとした。誘電体103としては、AlNを用い、誘電体103とアンテナ状放電電極101との間には、1mmの空隙を持たせた。

【0057】帯状基体207としては、幅300mm、長さ200m、厚さ0.13mmのSUS430BA製の基体に、十分に脱脂、洗浄を行った後、下部電極として、スパッタリング法により、銀薄膜を100nm（反射層）、ZnO薄膜を1μm（反射増加層）蒸着したものをを用いた。

【0058】帯状基体207をセットした後、各真空容器201～205を、不図示の真空ポンプにより真空引きし、内部の圧力を $1 \times 10^{-4}$ Torr（ $1.33 \times 1$

$0^{-4}$ hPa）以下まで減圧させた。ゲートガスとしては、H<sub>2</sub>を用い、各々のゲートガス導入管209a～209dに、700sccmの流量で流した。帯状基体207は、各々の加熱手段210a～210cで350℃に加熱した。

【0059】次に原料ガスとしては、ガス導入管211aには、SiH<sub>4</sub>ガスを160sccm、PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>（PH<sub>3</sub>濃度2%）ガスを120sccm、H<sub>2</sub>ガスを700sccm導入した。また、ガス導入管211bには、SiH<sub>4</sub>ガスを100sccm、H<sub>2</sub>ガスを500sccm導入した。また、ガス導入管211cには、SiH<sub>4</sub>ガスを10sccm、BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>（BF<sub>3</sub>濃度2%）ガスを250sccm、H<sub>2</sub>ガスを100sccm導入した。原料ガス導入後の真空容器202、204内の圧力は、1.02Torr（1.36hPa）に、真空容器203内の圧力は、16mTorr（2.13Pa）に調整した。

【0060】プラズマ発生用の電力としては、平板放電電極213a、213bには、13.56MHz、200Wの電力を、アンテナ状放電電極101には、100MHz、700Wの電力を導入した。

【0061】以上の条件で、第1の導電型の半導体層、i型の半導体層、第2の導電型の半導体層を順に、連続的に積層した帯状基体207を切断して複数の基板を切り出し、第2の導電型の半導体層の上に、透明電極として、ITO（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>）を真空蒸着にて70nm蒸着させ、さらに集電電極として、Alを真空蒸着にて2μm蒸着させて、光起電力素子を作成した。

【0062】以上の、実施例1の光起電力素子の作成条件を表2に示す。

【0063】

【表2】

基体	SUS430BA 厚さ 0.13mm					
反射層	銀 (Ag) 薄膜 厚さ 100nm					
反射増加倍	酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜 厚さ 1μm					
ゲートガス流量	700 sccm					
各層の名称	厚さ (nm)	原料ガス流量 (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)	圧力 (Torr)/(hPa)	基板温度 (℃)
第一の導電型層	40	SiH <sub>4</sub> 160 PH <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> 120 (2%希釈) I <sub>2</sub> 700	13.56	200	1.02/1.36	350
i型層	100	SiH <sub>4</sub> 100 I <sub>2</sub> 500	100	700	0.016/0.0213	350
第二の導電型層	5	SiH <sub>4</sub> 10 BF <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> 250 (2%希釈) I <sub>2</sub> 1000	13.56	200	1.02/1.36	350
透明電極	ITO(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> )薄膜 厚さ 70nm					
集電電極	アルミニウム (Al) 薄膜 厚さ 2μm					

【0064】(比較例1)実施例1に対する比較例1として、i型の半導体層を形成する際に導入する原料ガスを、アンテナ状放電電極101からではなく、真空容器210の底面(帯状基体207に対向する面)から放出させて、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例1と同様である。

【0065】実施例1および比較例1により半導体層を連続的に積層した帯状基体207のそれぞれから、10mおきに5cm角で切り出して作成した、実施例1の光起電力素子と比較例1の光起電力素子を、AM-1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)の光照射下に設置し、光電変換効率を測定して、その光電変換効率の作成過程における経

時変化と歩留まりを評価した結果を、表3に示す。ここで、表3に示している、特性の作成過程における経時変化を評価するための値である、光電変換効率の均一度とは、実施例1の素子と比較例1の素子との、それぞれの光起電力素子の光電変換効率の、複数切り出した素子間でのばらつきの大きさ、すなわち作成過程における経時変化の大きさを求め、その逆数の値を、比較例1で作成した光起電力素子についての値を基準にして示している。

【0066】

【表3】

	光電変換効率の均一度	歩留まり (%)
実施例1	1.09	97
比較例1	1.00	94

【0067】表3に示すように、比較例1により作成した光起電力素子に対して、実施例1により作成した光起電力素子は、特性の均一性および歩留まりの高さのいずれにおいても優れていることが分かった。

【0068】このことは、本発明の堆積膜形成装置による堆積膜形成では、半導体膜を、より均一な堆積速度、膜質で堆積させることが可能であることを意味している。すなわち、本発明の堆積膜形成装置による堆積膜形成では、アンテナ状放電電極101の放電電極部材直上のみならずアンテナ状放電電極部材101から離れた部分をも含めて、均一な堆積膜を形成することができる。

【0069】(実施例2)本実施例では、i型の半導体

層を形成する際に投入する電力の周波数を、実施例1の100MHzに対して、10MHzに変えて、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例1と同様にした。

【0070】(比較例2)実施例2に対する比較例2として、比較例1と同様に、i型の半導体層を形成する際に導入する原料ガスを、アンテナ状放電電極101からではなく、真空容器210の底面から放出させて、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例2と同様である。

【0071】実施例2により作成した光起電力素子と比較例2により作成した光起電力素子について、実施例1

と比較例 1 との比較と同様に、特性均一性および歩留まりを評価した結果を表 4 に示す。なお、表 4 の光電変換効率の均一度は、比較例 2 の光起電力素子についての値

を基準にして示している。

【0072】

【表 4】

	光電変換効率の均一度	歩留まり (%)
実施例 2	1.05	97
比較例 2	1.00	95

【0073】表 4 に示す結果から、アンテナ状放電電極 101 への導入電力の周波数を 10MHz とした場合においても、比較例 2 により作成した光起電力素子に対して、本発明を適用した実施例 2 により作成した光起電力素子のほうが、特性の均一性および歩留まりの高さのいずれにおいても優れていることが分かった。

【0074】（実施例 3）本実施例では、i 型の半導体層を形成する際に投入する電力の周波数を、実施例 1 の 100MHz に対して、750MHz に変えて、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例 1 と同様にした。

【0075】（比較例 3）実施例 2 に対する比較例 2 として、比較例 1 と同様に、i 型半導体層を形成する際に

導入する原料ガスを、アンテナ状放電電極 101 からではなく、真空容器 210 の底面から放出させて、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例 3 と同様である。

【0076】実施例 3 により作成した光起電力素子と比較例 3 により作成した光起電力素子について、実施例 1 と比較例 1 との比較と同様に、特性均一性および歩留まりを評価した結果を表 5 に示す。なお、表 5 の光電変換効率の均一度は、比較例 3 の光起電力素子についての値を基準にして示している。

【0077】

【表 5】

	光電変換効率の均一度	歩留まり (%)
実施例 3	1.12	96
比較例 3	1.00	92

【0078】表 5 の結果から、アンテナ状放電電極 101 への導入電力の周波数を 750MHz とした場合においても、比較例 3 により作成した光起電力素子に対して、本発明を適用した実施例 3 により作成した光起電力素子のほうが、特性の均一性および歩留まりの高さのいずれにおいても優れていることが分かった。

【0079】実施例 1～3 とこれに対応する比較例 1～3 とを比較した、表 2～4 に示す結果から、本発明に係る原料ガスの導入方法、すなわち、アンテナ状放電電極 101 に設けられた放出孔 107 から原料ガスを導入する方法は、作成する光起電力素子の特性の均一性を向上させ、また歩留まりを高くする効果があることが分かり、この効果は、投入する高周波電力の周波数を変えても得られることが分かった。

【0080】（実施例 4）本実施例では、実施例 1 に対して、アンテナ状放電電極 101 の放出孔 107 の孔径を 0.5mm、ピッチを 12.5mm に変更して、シングル型光起電力素子を作成した。他の条件は、実施例 1 と同様にした。

【0081】本実施例により作成した光起電力素子と、前述した比較例 1 により作成した光起電力素子とについて、実施例 1 と比較例 1 との比較と同様に、特性の均一性および歩留まりを評価した結果を表 6 に示す。なお、表 6 の光電変換効率の均一度は、比較例 1 の光起電力素子についての値を基準にして示している。

【0082】

【表 6】

	光電変換効率の均一度	歩留まり (%)
実施例 4	1.11	98
比較例 1	1.00	94

【0083】表 6 に示すように、比較例 1 により作成した光起電力素子に対して、実施例 4 により作成した光起電力素子のほうが、特性の均一性および歩留まりの高さのいずれにおいても優れていることが分かった。また、表 3 に示した、実施例 1 により作成した光起電力素子と比べても、本実施例により作成した光起電力素子の特性の均一性および歩留まりの高さは優れており、放出孔 107 の孔径、ピッチを小さくすることは、より好ましいと

いうことが分かった。

【0084】以上のように、本発明の作成方法により作成した光起電力素子は、特性の均一性が高く、優れた特性を有することが判明し、本発明の効果が実証された。

【0085】

【発明の効果】以上のように、本発明の堆積膜形成方法では、アンテナ状放電電極に設けた放出孔から原料ガスを導入することにより、半導体薄膜の形成過程におい

て、アンテナ状放電電極の電極部材直上のみならず、アンテナ状電極部材から離れた領域にも、アンテナ状放電電極の表面付近でプラズマ化した原料ガスを実質的に均等に供給でき、均一な堆積速度、均一な膜質の半導体膜を形成することが可能である。

【0086】また、アンテナ状放電電極に熱伝導率の高い材料を使用することにより、高周波電力の波長に起因して生じる定在波による電界集中や、装置構造に起因する電力導入経路のインピーダンス急変部位などへの電界集中による、アンテナ状放電電極の局所加熱を緩和することができる。さらに、アンテナ状放電電極の構成材料に高融点の金属材料を用いることにより、長時間にわたって放電を続けても、変形しにくいアンテナ状放電電極とすることができる。

【0087】これらのことにより、本発明の堆積膜形成装置を用いれば、带状基体を連続して移動させつつ、この带状基体上に、大面積にわたって、均一性に優れた半導体堆積膜を形成することができる。したがって、この半導体堆積膜を半導体素子に組み込むことにより、品質が高く、欠陥が少ない半導体素子を、より高い再現性をもって形成することができる。特に、本発明を光起電力素子の作成に適用することにより、品質が高く、光電変換効率が高い光起電力素子を、大量に安定して作成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施形態の堆積膜形成装置の、アンテナ状放電電極が設けられている真空容器部分の模式

図であり、図1(a)は水平方向の断面図、図1(b)は図1(a)のB-B線断面図である。

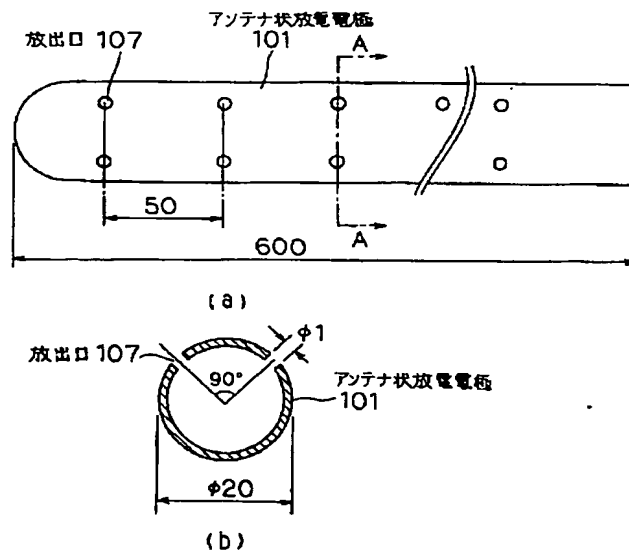
【図2】図1のアンテナ状放電電極部分の詳細図であり、図2(a)は平面図、図2(b)はA-A線断面図である。

【図3】本発明による実施形態の堆積膜形成装置の全体を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

101	アンテナ状放電電極
102	導電性電極支持体
103	誘電体
104	給電導体
105	アースシールド
106	放電箱
107	放出孔
201, 202, 203, 204, 205	真空容器
206	ボビン
207	带状基体
208a, 208b, 208c, 208d	ガスゲート
209a, 209b, 209c, 209d	ゲートガス導入管
210a, 210b, 210c	加熱手段
211a, 211b, 211c	ガス導入管
212a, 212b, 212c	スロットバルブ
213a, 213b	平板放電電極

【図2】





(72) 発明者 金井 正博

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

F ターム (参考) 4K030 AA06 AA17 BA29 CA02 CA17  
EA05 EA06 FA01 FA04 GA14  
HA02 JA18 KA12 KA15 KA17  
KA30 KA46 LA16  
5F045 AA08 AB04 AC01 AC19 AD07  
AE17 AF07 BB01 BB08 BB12  
BB16 CA13 CA15 CA16 DA65  
DP22 EB02 EF03 EH05 EH12  
HA25  
5F051 AA05 BA12 BA14 CA07 CA08  
CA16 CA22 CA23 CA35 CA36  
CA37 DA04 FA04 FA06 FA23  
GA02